

VŠB-Technická univerzita Ostrava
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Katedra elektroenergetiky

Využití plynů bohatých na vodík pro palivové články
Usage of hydrogenous gases for fuel cells

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta elektrotechniky a informatiky
Katedra elektroenergetiky

Zadání bakalářské práce

Student: **Michal Rattay**
Studijní program: **B2649 Elektrotechnika**
Studijní obor: **3907R001 Elektroenergetika**
Téma: **Využití plynů bohatých na vodík pro palivové články**
Usage of hydrogenous gases for fuel cells

Zásady pro vypracování:

1. Základní pojmy z oblasti palivových článků
2. Rozdělení palivových článků dle pracovní teploty, použitých materiálů a druhu paliva
3. Plyn bohatý na vodík, jejich zdroje a způsob výroby
4. Možnosti využití na vodík bohatých paliv pro palivové články
5. Zhodnocení aktuální situace v oblasti alternativních plyných paliv v ČR

Seznam doporučené odborné literatury:

1. Technologie uhlovodíkových plynů (NK, signatura: 10681)
2. Tuček, V.: Vodík, Praha, 2004
3. Janík, L.: Vodíkové technologie, <http://www.hytep.cz/?loc=text&id=18>
4. Srinivasan, S.: Fuel cells: from fundamentals to applications, New York, 2006.
5. Kordes, K., Simader, G.: Fuel cells and their applications, Weinheim, 1996.
6. Chválek, R.: Palivové články pro akumulaci elektrické energie, Diplomová práce, Ostrava, 2008.
7. Sokanský, K.: Palivové články v energetice, Ostrava, 2007


Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Moldáček, Ph.D.**

Datum zadání: 20.11.2009

Datum odevzdání: 07.05.2010




prof. Ing. Stanislav Rusek, CSc.
vedoucí katedry

prof. Ing. Ivo Vondrák, CSc.
děkan fakulty

Prohlášení Studenta

„Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou/diplomovou práci vypracoval samostatně. Uvedl jsem všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpal.“

V Ostravě dne 7.5.2009

.....
podpis studenta

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Petru Moldříkovi, Ph.D., který mi pomáhal s přípravou této závěrečné práce.

Abstrakt

Bakalářská práce je zaměřena na využití plynů bohatých na vodík pro palivové články. V první kapitole je znázorněn a vysvětlen princip palivového článku, přeměňující chemickou energii na elektrickou a tepelnou energii. Další část je zaměřena na typy palivových článků. Ve třetí kapitole jsou uvedeny plyny bohaté na vodík. Dále se práce zaměřuje na možnosti využití na vodík bohatých paliv. Poslední kapitola popisuje aktuální situaci alternativních paliv v ČR.

Abstrakt

The Bachelor's thesis is aimed at usage of hydrogenous gases for fuel cells. In first chapter is illustration and definition principle of fuel cells, transmuting chemical energy on electric and heat energy. Next part is aimed at type of fuel cells. In third chapter are written hydrogenous gases. Below work survey at possibilities usage of hydrogenous gases. Last chapter describes actual position of alternative fuels in Czech Republic.

Klíčová slova:

Palivový článek, zemní plyn, reforming, vodík, elektrolyt, elektrody, AFC, PEMFC, DMFC, PAFC, MCFC, SOFC, kogenerace, uhlovodík, krakování, vodík, metan, pyrolýza, bioplyn

Key words:

A fuel cell, natural gas, reforming, hydrogen, electrolyte, electrodes, AFC, PEMFC, DMFC, PAFC, MCFC, SOFC, cogeneration, hydrocarbon, cracking, hydrogen, methane, pyrolysis, biogas

Obsah

	Seznam některých použitých symbolů a zkratek.....	- 6 -
1	Úvod	- 7 -
2	Základní pojmy z oblasti palivových článků	- 8 -
2.1	Princip činnosti palivového článku:.....	- 8 -
2.2	Srovnání palivového článku s elektrickými bateriemi a s motory s vnitřním spalováním.....	- 12 -
2.2.1	Srovnání palivového článku s elektrickými bateriemi.....	- 12 -
2.2.2	Srovnání palivových článků s motory s vnitřním spalováním.....	- 12 -
3	Rozdělení palivových článků.....	- 13 -
3.1	Vysokoteplotní palivové články	- 13 -
3.1.1	Palivové články s elektrolytem na bázi tekutých uhličitánů (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cells)	- 14 -
3.1.2	Palivové články s elektrolytem na bázi tuhých (pevných) oxidů (SOFC – Solid Oxide Fuel Cells).....	- 15 -
3.2	Nízkoteplotní palivové články	- 16 -
3.2.1	Alkalické palivové články (AFC – Alkaline Fuel Cells).....	- 16 -
3.2.2	Palivové články s elektrolytem na bázi kyseliny fosforečné (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cells).....	- 17 -
3.2.3	Palivové články s protonovou membránou (PEM FC – Proton Exchange Membrane Fuel Cells)	- 18 -
3.2.4	Palivové články s přímým zpracováním metanolu (DMFC – Direct Methanol Fuel Cells).....	- 19 -
4	Plyny bohaté na vodík, jejich zdroje a způsob výroby	- 20 -
4.1	Vodík	- 20 -
4.1.1	Výroba vodíku:	- 22 -
4.2	Uhlovodíkové plyny	- 24 -
4.3	Některé způsoby výroby uhlovodíkových plynů	- 27 -
4.4	Bioplyn	- 29 -
5	Možnosti využití na vodík bohatých paliv pro palivové články	- 30 -
5.1	Palivové články.....	- 30 -
5.2	Kogenerační jednotka	- 34 -
6	Zhodnocení aktuální situace v oblasti alternativních plyných paliv v ČR	- 35 -
7	Závěr	- 36 -
	Literatura.....	- 38 -
	Seznam obrázků a tabulek.....	- 39 -

Seznam některých použitých symbolů a zkratek

A Ampér; jednotka elektrického proudu

AFC Alkaline fuel cell

DMFC Direct metanol fuel cell

FC Fuel cell; Palivový článěk

LFG landfiell gas

MCFC Molten carbonate fuel cell

PAFC Phosphoric acid fuel cell

PEMFC Proton Exchange membráně fuel cell

ppm (parts per milion); miliontina

R Elektrický odpor; jednotka 1Ω

SOFC Solid oxide fuel cell

TKO tuhý komunální odpad

V Volt; jednotka elektrického napětí

W Watt; jednotka elektrického výkonu

1 Úvod

Rostoucí spotřeba energie a pokles zásob fosilních paliv nás vede k vytváření stále nových zdrojů energie. V dnešní době se většina energie produkuje spalováním fosilních paliv. Spalováním fosilních paliv vznikají škodlivé emise skleníkových plynů, které vedou k postupnému oteplování planety. Využití plynů bohatých na vodík představuje alternativu k současným malým a středním zdrojům na fosilní paliva. K hlavním směrům uplatnění těchto plynů patří palivové články a kogenerace. Palivové články mají širší komerční využití než ostatní alternativní zdroje energie. Vývoj a rozvoj palivových článků povede k většímu využití alternativních plyných paliv. V budoucnu se počítá s využitím palivových článků v automobilovém průmyslu, nahrazení baterií a akumulátorů.

Palivové články jsou čistá technologie s vysokou účinností, která postupně nachází své uplatnění. S širším rozšířením palivových článků je počítáno v horizontu několika let.

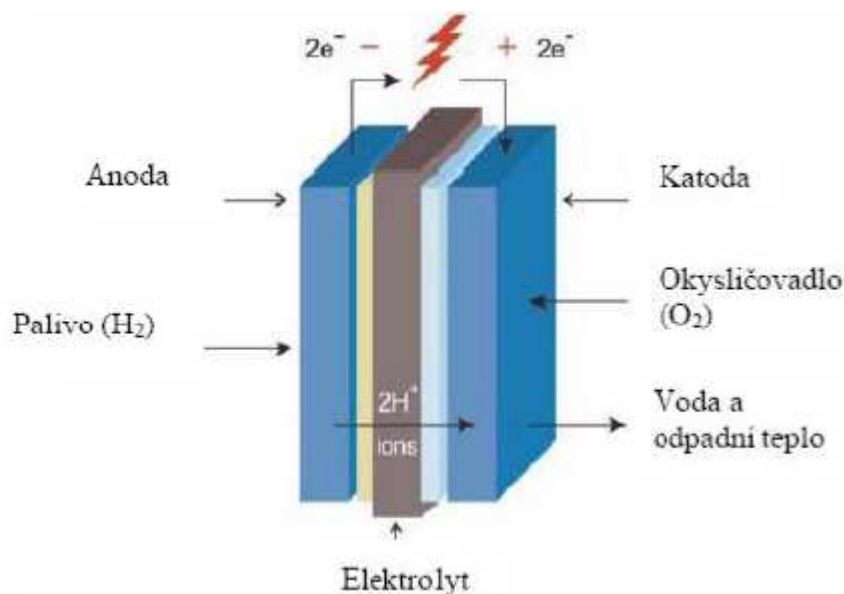
2 Základní pojmy z oblasti palivových článků

Palivový článek – zařízení měnící energii vázanou v chemických vazbách reagujících látek (palivového plynu a okysličovadla) na elektrickou energii, teplo a čistou vodu pomocí elektrochemické reakce.

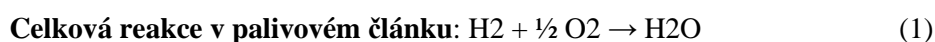
2.1 Princip činnosti palivového článku:

Článek je současně dodáván palivový plyn (vodík ve formě molekul H_2 na straně anody) a okysličovadlo (kyslík ve formě molekul O_2 , vzduch na straně katody). Styk molekul vodíku H_2 s platinovým katalyzátorem vyvolá na povrchu protonové membrány reakci, při které dochází k rozkladu molekul vodíku nejprve na jednotlivé atomy H, které se následně štěpí na protony H^+ a elektrony e^- . Elektrony procházejí vnější elektrickou zátěží a jsou přijímány na katodové straně atomy kyslíku za vzniku iontu O^{2-} , jež vznikly štěpením molekul kyslíku O_2 platinovým katalyzátorem. Membrána palivového článku je schopná propustit pouze kladně nabitě vodíkové protony, jež jsou přitahovány kyslíkovými ionty na straně katody. Po průchodu vodíkového protonu membránou dochází na straně katody k reakci, do které vstupují vodíkové protony H^+ a kyslíkový anion O^{2-} .

Princip činnosti palivového článku je v podstatě opačná elektrolýza



Obr.1 Princip činnosti palivového článku



Elektrolyt – je látka v tekuté nebo plynné fázi, která obsahuje pohyblivé ionty s kladným nábojem (kationty) a ionty se záporným nábojem (anionty). Pohyblivé ionty jsou příčinou iontové vodivosti a umožňují vedení elektrického proudu.

Chemické složení elektrod a elektrolytu je příčinou chemické reakce. Protože při této reakci vzniká „tok elektronů – elektrický proud,,“ jde o elektrochemickou reakci.

Záporná elektroda – je při vybíjení katodou, při nabíjení anodou. Aktivní hmotou je reaktant, který při vybíjení článku oxiduje a uvolňuje elektrony. Reaktant má záporný elektrodový potenciál E°_A . Příkladem je zinková elektroda (Zn).

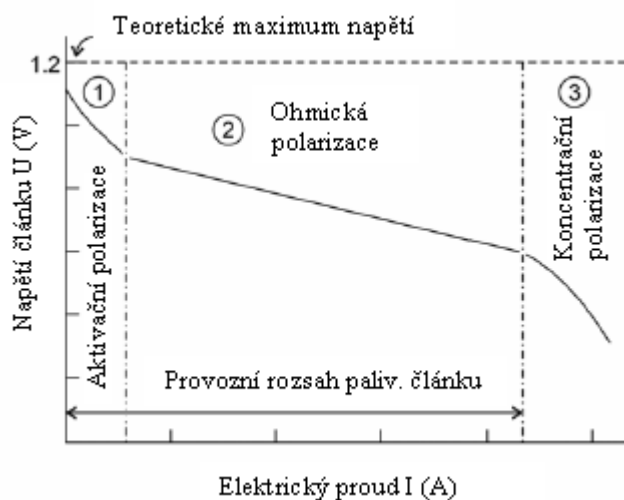
Kladná elektroda – je při vybíjení anodou, při nabíjení katodou. Aktivní hmotou elektrody je reaktant, který při vybíjení přijímá uvolněné elektrony, a tudíž se redukuje. Reaktant má kladný elektrodový potenciál E°_K . Příkladem je stříbrná elektroda (Ag).

Baterie (elektrochemická, elektrická baterie) – je v běžné praxi pojem používaný pro soustavu („baterie,,) dvou nebo více elektrochemických článků, které jsou vzájemně propojeny a jsou využívány jako zdroj elektrické energie pro jedno vybití.

Akumulátor (akumulátorová baterie) – je soustava elektrochemických článků, které stejně jako „baterie,, elektrickou energii akumulují ve formě chemické energie. Avšak na rozdíl od jednorázově použitelných „baterií,, jsou akumulátory schopny vícenásobného vybití a opětovného nabití, a to vnějším elektrickým proudem, který reakční produkty vzniklé postupným vybíjením znovu převede na původní aktivní reaktanty.

Motor s vnitřním spalováním – zařízení mění energii vázanou v chemických vazbách reagujících látek (paliva a okysličovadla) na užitečnou práci, teplo a spaliny prostřednictvím chemické reakce – spalování.

Polarizační charakteristika (Voltampérová charakteristika) – V ideálním případě by na elektrickém výstupu palivového článku bylo při jakémkoliv provozním proudu ideální teoreticky stanovené napětí, tedy 1,187 V. Ve skutečnosti dosahují palivové články svého nejvyššího výstupního napětí při stavu naprázdno (bez zatížení). S rostoucím proudem procházejícím článkem napětí článku klesá. Tento jev je znám jako polarizace článku a je představován polarizační křivkou.



Obr. 2 Polarizační křivka pro palivový článek typu PEM

Polarizační křivka znázorňuje závislost napětí článku na jeho proudu. Velikost proudu je závislá na velikosti elektrické zátěže, která je připojena k palivovému článku. Polarizační křivka ve své podstatě ukazuje elektrochemickou účinnost palivového článku při jeho zatížení příslušným provozním proudem, pokud budeme uvažovat, že účinnost je rovna podílu skutečného napětí článku k teoreticky stanovenému maximu napětí článku, tedy 1,187 V. Polarizace je způsobena chemickými a fyzikálními činiteli vznikajícími v důsledku různých vlastností technologie palivového článku. Tito činitelé limitují proces reakce při průchodu proudem článkem. Existují tři základní skupiny (oblasti) ovlivňující celkovou polarizaci:

- aktivační polarizace,
- ohmická polarizace (rezistenční polarizace),
- koncentrační polarizace

Aktivační polarizace

Aktivační polarizace je spojená s energií baterie, která musí být překročena, aby došlo ke spuštění chemické reakce mezi reaktanty. Při malém proudu je rychlost pohybu elektronů malá a část napětí elektrod je ztracena v důsledku potřeby kompenzace nedostávající se elektro-katalytické činnosti.

Ohmická polarizace

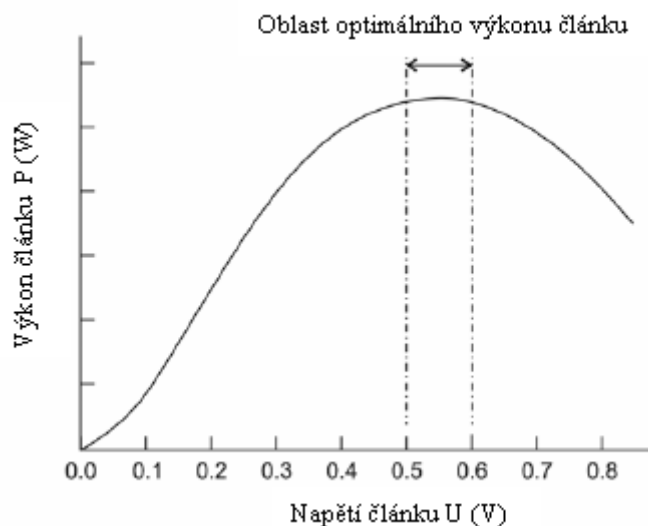
Ohmická polarizace (rezistanční polarizace) se vyskytuje v důsledku odporových (ohmických, Jouleových) ztrát v článku. Tyto Jouleovy ztráty jsou způsobeny elektrolytem (iontové), elektrodami (elektronové a iontové) a svorkami článku (elektronové). Poněvadž se desky a elektrolyt článku řídí Ohmovým zákonem ($U = R \cdot I$), mění se velikost úbytku napětí při změně vodivosti lineárně v celé uvažované provozní oblasti palivového článku (s vynecháním oblasti aktivační polarizace).

Koncentrační polarizace

Koncentrační polarizace se objevuje v okamžiku, kdy jsou elektrodové reakce bržděny vlivem přenášené hmoty (množství). V této oblasti jsou reaktanty spotřebovávány rychleji než mohou být dodávány, zatímco produkt reakce (voda) se hromadí rychleji, než může být odváděn. Nakonec dochází v důsledku těchto efektů ke zpomalení další reakce a napětí článku klesá k nule.

Výkonová charakteristika – Elektrický výkon je výsledkem existence napětí a proudu v jednom obvodu ($P = U \cdot I$). Protože polarizační křivka palivového článku vykazuje vztah mezi napětím a Výkonová charakteristika PEM.

Maximální výkon je dosahován při velikosti napětí mezi 0,5 a 0,6 V, což odpovídá relativně vysokému proudu. Nejvyšší hodnota křivky je dosažena v okamžiku, kdy vnitřní rezistance článku je rovna elektrické rezistanci vnějšího obvodu. Protože účinnost článku klesá s narůstajícím napětím, musí dojít ke kompromisu mezi vysokým výkonem a vysokou účinností. Konstrukteři systému palivových článků musí vybrat požadovanou provozní oblast v závislosti na tom, jestli je pro danou aplikaci důležitější výkon článku či jeho účinnost. Není vhodné provozovat článek mimo optimální oblast, neboť mimo optimální oblast dochází k výraznému poklesu výkonu článku.



Obr. 3 Výkonová křivka palivového článku PEM

2.2 Srovnání palivového článku s elektrickými bateriemi a s motory s vnitřním spalováním

2.2.1 Srovnání palivového článku s elektrickými bateriemi

Palivové články a elektrické baterie jsou galvanické články a tudíž mají mnoho společného. Jak palivové články, tak i baterie obsahují anodu a katodu, jež jsou v kontaktu s elektrolytem. Oba zdroje vyrábějí elektrickou energii přeměnou z energie chemické na základě elektrochemické reakce.

Tyto reakce probíhají jak na anodě tak i katodě. Aby byla reakce kompletní, musí elektrony projít zátěží ve vnějším elektrickém obvodu. Jednotlivé články jak baterií, tak i palivových článků generují pouze malé stejnosměrné elektrické napětí. Z toho důvodu jsou jednotlivé články spojovány do série, čímž je dosaženo podstatně vyššího napětí a větší kapacity.

Palivové články se liší od baterií materiálovým složením jejich anod a katod. V případě baterií jsou elektrodami kovy – pro anodu se obvykle používá zinek a lithium, u katody jsou to oxidy kovů. U palivového článku je anoda a katoda tvořena plyny, jež jsou obvykle v kontaktu s platinovým katalyzátorem, jež urychluje reakci výroby elektrické energie. Vodík či směs bohatá na vodík se obvykle používá jako anoda a kyslík či vzduch jako katoda.

Palivové články se výrazně liší od elektrických baterií ve způsobu uskladnění chemických reaktantů. V baterii, anoda a katoda jsou nedílnou součástí uspořádání baterie a průběhu užívání baterie jsou postupně spotřebovávány. Baterie mohou tedy pracovat až do doby, než jsou tyto materiály úplně spotřebovány. Po tom následuje výměna článku či jeho nabití, v závislosti na použitém materiálu.

V palivových článcích jsou reaktanty dodávány z vnějšího zdroje, tudíž stavební materiály nejsou postupně spotřebovávány. Není potřeba ani dobíjení článků. Palivové články pracují tak dlouho, dokud jsou reaktanty dodávány do článku a reakční produkty z něj odváděny.

2.2.2 Srovnání palivových článků s motory s vnitřním spalováním

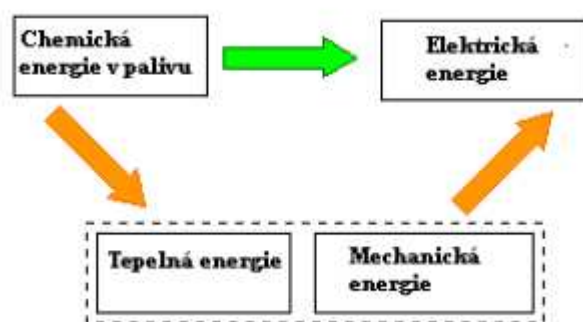
Palivové články mají s motory s vnitřním spalováním mnohé podobné. Jak palivové články tak i motory s vnitřním spalováním užívají plynná paliva, jež jsou dodávána z vnějšího systému uskladnění paliva. Oba systémy zužitkovávají paliva bohatá na vodík. Palivové články zpracovávají čistý vodík či plynné reformační směsi. Pro motory s vnitřním spalováním je typické přímé použití pevných fosilních paliv obsahujících vodík, ačkoliv motory mohou být upraveny tak, že budou zpracovávat čistý vodík.

Oba systémy používají jako oxidant stlačený vzduch, v případě palivových článků obstarává kompresi vzduchu vnější (externí) kompresor. V případě motorů s vnitřním spalováním je vzduch stlačen uvnitř válce pohybem pístu. Oba systémy vyžadují chlazení, nicméně motory s vnitřním spalováním pracují za vyšších provozních teplot než palivové články.

V některých směrech jsou však palivové články zcela odlišné od motorů s vnitřním

spalováním. U palivových článků probíhá reakce paliva s okysličovadlem na základě elektrochemického principu na rozdíl od motorů s vnitřním spalováním, kde je podstatou reakce paliva s okysličovadlem spalování. Motory s vnitřním spalováním jsou mechanická zařízení, jež vyrábějí mechanickou energii, zatímco palivové články jsou pevná statická zařízení, jež vyrábějí elektrickou energii (ačkoliv zařízení potřebná pro provoz palivového článku statická nejsou).

Znečištění okolního prostředí závisí na složení paliva a na teplotě reakce. Pohon na principu palivového článku spalujícího čistý vodík neprodukuje škodlivé emise. Systém zpracovávající reformát bohatý na vodík již emituje jisté malé množství škodlivých látek, jehož velikost závisí na typu použitého paliva a na způsobu jeho zpracování. Motory s vnitřním spalováním zpracovávající čistý vodík mohou být navrženy i tak, že jejich emise dosáhnou téměř nulových hodnot. Motory spalující konvenční paliva produkují výrazně větší množství škodlivin než palivové články. (5)



Obr. 4 Srovnání přeměny energie v palivovém článku (zelená) a spalovacím motoru (oranžová).

3 Rozdělení palivových článků

Jednotlivé typy palivových článků se liší především typem použitého elektrolytu. Druh elektrolytu určuje provozní teplotu, jež se pro různé typy článků výrazně liší.

Rozdělení podle provozní teploty palivových článků:

- nízkoteplotní 60 – 130 °C
- vysokoteplotní 600 – 1050 °C

3.1 Vysokoteplotní palivové články

Vysokoteplotní palivové články pracují při teplotách vyšších než 600 °C (1 100 °F). Tyto vysoké teploty umožňují samovolný vnitřní reforming lehkých uhlovodíkových paliv – jako je metan – na vodík a uhlík za přítomnosti vody. Reakce probíhající na anodě za podpory niklovému katalyzátoru poskytuje dostatek tepla požadovaného pro proces parního reformingu.

Vnitřní reforming odstraňuje potřebu samostatného zařízení na zpracování paliva a umožňuje palivovému článku zpracovávat i jiná paliva než je čistý vodík. Tyto významné výhody

vedou k nárůstu celkové účinnosti téměř o 15 %. Během následující elektrochemické reakce je uvolňována chemická energie, jež palivový článek zpracovává. Tato chemická energie pochází z reakce mezi vodíkem a kyslíkem, při které vzniká voda, a z reakce mezi oxidem uhelnatým a kyslíkem, jejímž produktem je oxid uhličitý.

Vysokoteplotní palivové články produkují také vysokopotenciální odpadní teplo, jež může být použito pro účely kogenerace. Vysokoteplotní palivové články reagují velmi jednoduše a účinně bez potřeby drahých katalyzátorů z ušlechtilých kovů, jakým je například platina. Na druhou stranu, množství energie uvolněné při elektrochemické reakci klesá s rostoucí provozní teplotou článku.

Vysokoteplotní palivové články však trpí některými materiálovými poruchami. Jen málo materiálů je schopno pracovat po dlouhou dobu bez degradace při vystavení vysokým teplotám. Navíc, vysokoteplotní provoz není vhodný pro rozsáhlé výroby a pro aplikace, ve kterých je požadován rychlý start zařízení. Výsledkem je zaměření současných aplikací s vysokoteplotními palivovými články na stacionární elektrárenské zdroje, ve kterých účinnost vnitřního reformingu a výhody využití kogenerace převažují nad nevýhodami poruchovosti použitých materiálů a pomalých startů.

3.1.1 Palivové články s elektrolytem na bázi tekutých uhličitánů (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cells)

Využívají elektrolytu, jež je schopný vést uhličitánové ionty (CO_3^{2-}) od katody k anodě. To je opačný směr pohybu oproti většině nízkoteplotních palivových článků, jež vedou vodíkové ionty od anody ke katodě.

Elektrolyt se skládá z roztavené směsi uhličitanu lithia a draselného. Tato směs je udržována pomocí kapilárních sil v keramické podpůrné krystalové mřížce (matrici) z hlinitanu lithia (lithného). Při provozní teplotě palivového článku dochází k tomu, že struktura elektrolytu se změní v jakousi pastu, jež umožňuje úniky plynu na okrajích článku.

Články MCFC pracují s teplotami okolo 650 °C. Každý článek je schopen produkovat stejnosměrné napětí mezi 0,7 a 1 V.

Výhody MCFC článků:

- vysoká kinetika reakce;
- vysoká účinnost reakce;
- výroba vysokopotenciálního tepla;
- nepotřeba katalyzátoru z ušlechtilého kovu;
- podpora samotného vnitřního reformingu lehkých uhlovodíkových paliv;

Nevýhody MCFC článků:

- jsou vysoce citlivé na síru, především anoda není schopna snést v palivovém plynu větší množství síry jak 1-5ppm, při větším množství síry na anodě dochází k výraznému snížení výkonu článku;
- mají tekutý elektrolyt, což přináší problémy s manipulací článku;

- požadují značně dlouhou dobu na rozehrátí (rozběh);
- rozměrová nestálost může způsobit zničení elektrod, jež změni povrch aktivní oblasti, což může způsobit ztrátu kontaktu a vysoký odpor mezi jednotlivými částmi článku;
- požadavek vyvinutí vhodných materiálů, jež jsou odolné vůči korozi, majících malý součinitel teplotní objemové roztažnosti, které jsou vysoce mechanicky a teplotně odolné a jejichž výroba je již technicky zvládnuta;
- koroze je nejdůležitější problém MCFC článků, může způsobit oxidaci niklu katody, jeho rozpuštění v elektrolytu, únik elektrolytu, zhoršení stavu desek oddělovače (separátoru), vysušení či zaplavení elektrod (všechny tyto korozní jevy způsobují pokles výkonu, zkrácení životnosti článku a mohou vyústit v selhání článku), využívání platinového katalyzátoru umožňuje překonat některé z těchto problémů, avšak snižuje důležitou výhodu úspory investičních nákladů.

3.1.2 Palivové články s elektrolytem na bázi tuhých (pevných) oxidů (SOFC – Solid Oxide Fuel Cells)

Palivové články SOFC používají elektrolyt, který je schopen vést kyslíkové ionty O^{2-} od katody k anodě.

Elektrolyt je složen z pevných oxidů, obvykle zirkonia (stabilizovaného dalšími oxidy kovů vzácných zemin jako je yttrium), které mají podobu keramiky.

Jsou sestaveny na stejném principu jako čipy počítačů – postupným ukládáním různých vrstev materiálu. Běžná uspořádání používají trubcové či ploché (deskové) tvary jednotlivých článků. Tvary ovlivňují plochu (povrch) článku, což výrazně ovlivňuje velikost těsnění článku, s to jak v důsledku průsaku mezi kanálky paliva a oxidantu, tak také vlivem elektrického zapojení jednotlivých článků do bloku. Pro materiál elektrod mohou být použity kovy typu nikl a kobalt. Palivové články SOFC pracují s teplotami od 800 °C do 1 000 °C. Každý palivový článek je schopen vyrobit stejnosměrné napětí o velikosti 0,8 až 1,0 V.

Výhody SOFC palivových článků:

- mají vysokou účinnost;
- mají velkou kinetiku reakce;
- vyrábí vysokopotenciální odpadní teplo;
- nepotřebují katalyzátor z ušlechtilých kovů;
- mají pevný elektrolyt, díky čemuž se vyhýbají problému s manipulací tekutin;
- mohou být vyrobeny v rozličných tvarech a uspořádání;
- pracují stejně dobře jak s vlhkými tak i suchými palivy;
- mohou pracovat s vyšší proudovou hustotou než MCFC články;
- umožnění samovolného vnitřního reformingu uhlovodíkových paliv, jelikož ionty kyslíku (lépe než vodíkové ionty) procházejí skrz elektrolyt (tyto palivové články mohou být v principu použity k oxidaci plynného paliva).

Nevýhody SOFC palivových článků:

- palivové články SOFC produkují vodu (bez ohledu na použité palivo) a oxid uhličitý, v případě použití uhlovodíkového paliva - pro zachování kvality reakce musí být oba druhy reagentů (voda a oxid uhličitý) plynule odváděny z katody;
- citlivost na přítomnost síry v palivu (jsou tolerantnější vůči síře než palivové články na bázi roztavených uhličitánů), celkový obsah síry v palivu nesmí překročit hodnotu 500 ppm (tento nárůst tolerance síry dělá tyto články atraktivní pro využití těžkých paliv), nadbytek síry v palivu snižuje výkon palivového článku;
- požadavek vývoje vhodných materiálů je na ty, které: mají požadovanou vodivost (elektrickou, tepelnou), zachovávají pevné skupenství (i při vysokých teplotách), jsou chemicky slučitelné (kompatibilní) s ostatními částmi článku, jsou rozměrově stálé, mají vysokou mechanickou odolnost, jejichž výroba je dostatečně technicky zvládnuta, které jsou dostatečně husté (aby bránily promíchávání paliva s oxidačními plyny) a na ty, které musí mít dostatečnou podobnost charakteristik tepelných roztažností, aby nedošlo k jejich štěpení na vrstvy (praskání během tepelného cyklu);
- technologie SOEC článků není ještě dostatečně vyspělá.

3.2 Nízkoteplotní palivové články

Nízkoteplotní palivové články pracují obvykle s teplotami nižšími než 250 °C (480 °F). Tyto nízké teploty neumožňují vnitřní reforming paliva v důsledku čehož vyžadují nízkoteplotní palivové články vnější zdroj vodíku. Na druhou stranu, vykazují rychlý rozběh zařízení a trpí menší poruchovostí konstrukčních materiálů. Jsou také mnohem vhodnější pro aplikace v dopravě (pro dopravní prostředky).

3.2.1 Alkalické palivové články (AFC – Alkaline Fuel Cells)

Tyto palivové články pracují s elektrolytem, který vede hydroxidové ionty (OH^-) od katody k anodě. Elektrolyt je složen z roztavené alkalické směsi hydroxidu draselného (KOH) a může být jak pohyblivý tak i pevný (statický).

Palivový článek s pohyblivým alkalickým elektrolytem využívá tekutého elektrolytu, který plynule obíhá mezi elektrodami. Produkovaná voda a odpadní teplo ohřívají tekutý elektrolyt a postupně jsou s jeho obíháním odváděny z článku.

Palivový článek s nepohyblivým elektrolytem používají elektrolyt, který se skládá z tuhé hmoty, která je udržována pohromadě pomocí kapilárních sil uvnitř porézní podpůrné krystalické mřížky, která je tvořena například azbestem. Hmota samotná zajišťuje těsnění proti úniku plynů na okraji článku. Produkovaná voda se odpařuje do proudu zdrojového vodíkového plynu na straně anody, kde současně dochází k její kondenzaci. Odpadní teplo je odváděno přes obíhající chladivo.

Alkalické palivové články pracují s teplotami od 65 do 220 °C a každý článek je schopný

vytvářet stejnosměrné napětí mezi 1,1 až 1,2 V.

Výhody AFC článků:

- malá hmotnost a rozměry;
- vysoká účinnost;
- minimální koroze konstrukčních materiálů;
- nízká provozní teplota;
- relativně jednoduchý provoz;
- potřeba minimálního množství platinového katalyzátoru nebo jej nepotřebují vůbec;
- rychlé startovací časy (jestliže se teplota rovná teplotě okolí jsou schopny dodat 50 % jmenovitého výkonu).

Nevýhody AFC článků:

- náročné na obsah oxidu uhličitého CO_2 (maximální mez je přibližně 550 ppm), obdobné je to taky s požadavkem na obsah oxidu uhelnatého CO – tato náročnost velmi výrazně limituje jak typ použitého oxidantu, tak i typ paliva (které může být v těchto článcích použito), oxidantem musí být pouze čistý kyslík či vzduch očištěný od obsahu oxidu uhličitého, jako palivo může být použit pouze čistý vodík (reformát nepřichází v úvahu vlivem přítomnosti oxidů uhlíku);
- požadují složitý systém vodního hospodářství;
- relativně krátká životnost;
- mají i tekutý elektrolyt s čímž souvisejí problémy s manipulací článků.

3.2.2 Palivové články s elektrolytem na bázi kyseliny fosforečné (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cells)

Palivové články PAFC umožňují vést elektrolytem vodíkové ionty (protony) H^+ směrem od anody ke katodě. Elektrolyt je složen z tekuté kyseliny fosforečné nacházející se uvnitř krystalické mřížky tvořené karbidem křemíku (některé palivové články s elektrolytem na bázi kyselin používají jako elektrolyt kyselinu sírovou).

Palivové články s elektrolytem na bázi kyseliny fosforečné pracují při teplotách od 150 do 210 °C a jednotlivý článek je schopen vyrobit stejnosměrné napětí o velikosti 1,1 V.

Výhody PAFC článků:

- pracují při nízkých provozních teplotách, tyto teploty jsou však vyšší než u ostatních nízkoteplotních palivových článků (produkují odpadní teplo o vyšším potenciálu, které může být využito v kogeneračních aplikacích);
- jsou schopny snést vysoký obsah oxidu uhličitého v palivu (až 30 %), nevyžadují čištění vzduchu jako okysličovadla a reformátu jako paliva;
- mají stálé charakteristiky elektrolytu (teplotní roztažnost nebo mechanická odolnost) s nízkou

proměnlivostí dokonce i při provozních teplotách kolem 200 °C.

Nevýhody PAFC článků:

- využívají korozivní tekutý elektrolyt při mírných teplotách, což vede k problémům spojených s korozí konstrukčních materiálů;
- jsou citlivé na obsah sloučenin síry v palivu, maximální obsah síry by neměl přesáhnout 50 ppm;
- jsou schopny snést pouze 2 % obsahu oxidu uhelnatého v palivu;
- nejsou schopny samostatného reformingu uhlovodíkových paliv;
- jsou velké a těžké;
- musí být zahřány předtím, než budou uvedeny do provozu nebo je trvale udržovat na provozní teplotě;
- umožňují produktové vodě vstupovat do elektrolytu a zředovat jej;
- mají tekutý elektrolyt, který je spojen s problémy s manipulací článku a s postupným odpařováním elektrolytu v průběhu jeho života.

3.2.3 Palivové články s protonovou membránou (PEM FC – Proton Exchange Membrane Fuel Cells)

Palivové články s protonovou membránou (články s pevným polymerem), používají elektrolyt, který je schopný vést protony H^+ od anody ke katodě. Tento elektrolyt je složen z pevného polymerického filmu, který se skládá z oksyleného teflonu.

PEM palivové články pracují s teplotami mezi 50 až 100 °C. Článek dokáže vyprodukovat stejnosměrné napětí kolem 1,1 V.

Výhody PEM FC článků:

- poměrně dobře snášejí obsah oxidu uhličitýho jak v palivu, tak i v okysličovadlu, to znamená, že PEM články mohou pracovat s nečistým vzduchem jako okysličovadlem a reformátem jako palivem;
- pracují s nízkými teplotami, což zjednodušuje požadavky na použité materiály (rychlejší start a zvyšuje bezpečnost palivového článku);
- použit je pevný suchý elektrolyt, který zjednodušuje manipulaci s palivovým článkem (snižuje pohyb elektrolytu a problémy spojené s jeho doplňováním);
- elektrolyt je nekorozivní, čímž jsou problémy související s korozí materiálů menší a bezpečnost provozu palivového článku je větší;
- jsou kompaktní a mechanicky odolné;
- mají relativně jednoduché tvary;
- mají vysokou snášenlivost na proměnnost tlaku reagujících plynů;
- pracují při nižších tlacích, což zvyšuje jejich bezpečnost;
- mají vysoké napětí, vysokou proudovou a energetickou hodnotu;

- jsou zde využity poměrně jednoduché tvary a stabilní konstrukční materiály.

Nevýhody PEM FC článků.

- požadují zvlhčování reakčního plynu (zvlhčování je energeticky náročné a způsobuje nárůst rozměrů celého systému), použití vody pro zvlhčování plynů limituje provozní teplotu palivového článku na hodnotu nižší, než je teplota bodu varu vody;
- jsou citlivé na obsah oxidu uhelnatého v palivu (maximální mez činí 50ppm);
- jsou schopné snést jen několik ppm sloučenin síry;
- používají drahé platinové katalyzátory;
- používají drahé membrány, se kterými se těžko pracuje.

3.2.4 Palivové články s přímým zpracováním metanolu (DMFC – Direct Methanol Fuel Cells)

Palivové články typu PEM mohou být také provozovány metanolem, který náhradí vodík. Energie uvolněná touto reakcí je nižší než za použití čistého vodíku, systém uskladnění paliva je mnohem snadnější a zároveň obcházíme potřebu výroby vodíku.

V palivových člancích typu PEM využívajících metanol jsou články zásobovány tekutou směsí metanolu a vody na straně anody a vzduchem na straně katody.

Přímé využití metanolu pro palivové články je prozatím v počátcích, avšak slibuje velkou budoucnost, zvláště pro miniaturní a mobilní aplikace. (4)

Tab. 1 Srovnání typů palivových článků podle použitých stavebních materiálů a provozní teploty.

Typ palivového článku	Druh elektrolytu	Provozní teplota, [°C]	Napětí naprázdno, [V DC]	Použitá paliva
AFC (Alkaline Fuel Cell)	Hydroxid draselný (KOH)	65 - 220	1,1 - 1,2	H ₂ + O ₂
PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	Proton Exchange Membrane (Nafion, Gore)	50 - 100	1,1	H ₂ + O ₂ /vzduch
PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	Kyselina fosforečná	150 - 210	1,1	H ₂ /plyn bohatý na vodík + vzduch
MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	Vysokoteplotní sloučenina uhlíkových solí CO ₃ (Sodík, Hořčík)	650	0,7 - 1,0	H ₂ /plyn bohatý na vodík + vzduch
SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)	Sloučeniny pevných keramik (Vápník, Zirkonium)	800 - 1000	0,8 - 1,0	H ₂ /plyn bohatý na vodík + vzduch
DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)	Proton Exchange Membrane (Nafion, Gore)	130	1,1	Methanol/Ethanol + O ₂ /Vzduch

4 Plyny bohaté na vodík, jejich zdroje a způsob výroby

Pro elektrochemickou reakci potřebují palivové články vodík a kyslík. Na Zemi se vodík v čisté formě nevyskytuje, proto ho získáváme ze sloučenin. Z ekonomického hlediska vychází nejlépe získávat vodík ze zemního plynu pomocí reformování vodní parou. Roční výroba vodíku se pohybuje kolem 50 milionů tun, 48 % se vyrobí ze zemního plynu, 30 % z ropy, 18 % z uhlí, 4 % z vody

4.1 Vodík

Vodík tvoří výbušnou směs s kyslíkem a se vzduchem v širokém koncentračním rozmezí (4 až 95 % objemu vodíku v kyslíku, 4 až 77 % objemu vodíku ve vzduchu). Na vzduchu je lehce zápalný, a proto je nezbytné dodržování příslušných bezpečnostních, technických a protipožárních předpisů. Plyný vodík je dodáván podle potřeb spotřebitelů v tlakových lahvích, svazcích tlakových lahví nebo pomocí bateriových vozů do vysokotlakých zásobníků.



Obr. 5 Tlakové láhve



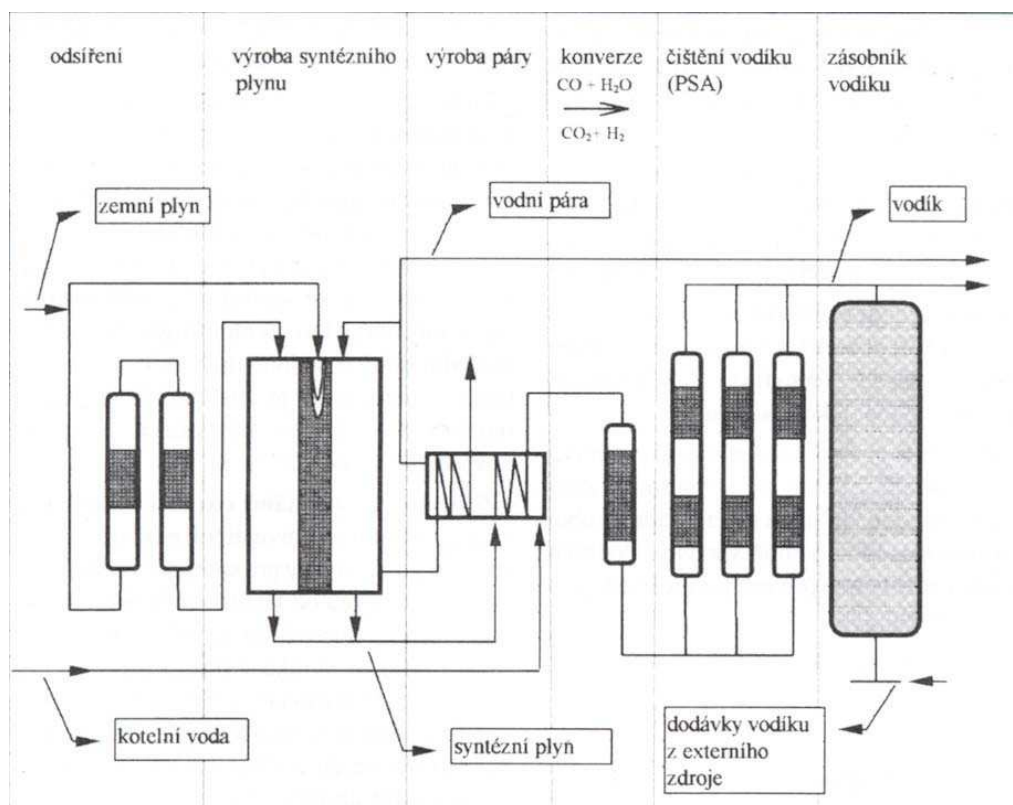
Obr. 6 Velkokapacitní tlakové zásobníky

4.1.1 Výroba vodíku:

- steamreforming
- elektrolytický rozklad vody
- parciální oxidace

Steamreforming

Výchozí surovinou je zemní plyn, který obsahuje až 98 % metanu (CH_4). Proces steamreformingu probíhá ve čtyřech krocích.



Obr. 7 Zjednodušené schéma steamreformingu

Katalytické odsíření

Sloučeniny síry ve vstupujícím zemním plynu, které by snižovaly životnost zařízení, jsou hydrogenovány vodíkem na katalyzátoru a reakční produkty odstraněny adsorpcí na oxidu zinečnatém.

Reforming

Metan, který je hlavní složkou zemního plynu reaguje s vodní párou při $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ za vzniku syntézního plynu. Syntézní plyn je tvořen především směsí oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého, vodíku a vody. Energie uvolňovaná v procesu se využívá k výrobě páry.

Konverze oxidu uhelnatého

V předchozím kroku vzniklý oxid uhelnatý se nechá reagovat v reaktoru s vodní parou za vzniku dalšího podílu vodíku a oxidu uhličitého. Syntézní plyn je po ochlazení na teplotu okolí a po odloučení procesního kondenzátu dočištěn.

Čištění – separace vodíku

Vodík je od zbytku syntézního plynu oddělen na PSA (Pressure-Swing-Adsorption) zařízení.

Čistota vodíku opouštějícího zařízení je standardně 99,9 %. Při vyšších požadavcích na čistotu produktu je možno vyprojektovat čistící adsorbční PSA zařízení až do čistoty vodíku 99,999 %.



Obr. 8 Zařízení na výrobu vodíku steamreformingem

Elektrolýza vody

Vodík se při elektrolýze vody s přidavkem elektrolytu (hydroxid draselný) vylučuje na katodě. Na anodě se vylučuje ekvivalentní množství kyslíku, který se při tomto způsobu získává jako vedlejší produkt. K výrobě 1 m³ vodíku je prakticky zapotřebí 4,2 - 5 kWh elektrické energie. Anodový a katodový prostor musí být oddělen membránou, aby se zabránilo smíšení plynů vyvíjených na obou elektrodách. Elektrolyticky vyvíjený vodík je velmi čistý (obvykle 99,9 %), který má jen nepatrný obsah kyslíku.



Obr. 9 Elektrolyzér na výrobu vodíku

Parciální oxidace

Výchozí surovinou je těžký olej. Jako produkt vzniká syntézní plyn, který je po vyčištění veden do reaktoru, v němž dochází ke konverzi oxidu uhelnatého a vodní páry na vodík a oxid uhličitý. (2)

4.2 Uhlovodíkové plyny

Hlavní sloučeninou obsahující vodíku jsou uhlovodíkové plyny. Uhlovodík je binární sloučenina, jejíž molekula je tvořena pouze z atomů uhlíku (C) a vodíků (H).

Tab. 2 Uhlovodíky

Typ řetězce		Typ vazeb		
Alifatické uhlovodíky (nearomatické uhlovodíky)	Acyklické uhlovodíky (otevřené)	Nasycené	Alkany	jednoduchá vazba
		Nenasycené	Alkeny	jedna dvojná vazba
			Alkyny	jedna trojná vazba
	Cyklické uhlovodíky (uzavřené)	Nasycené	Cykloalkany	jednoduchá vazba
		Nenasycené	Cykloalkeny	jedna dvojná vazba
			Cykloalkyny	jedna trojná vazba
Aromatické uhlovodíky (areny)				

Alkany (parafíny) jsou nasycené uhlovodíky s jednoduchou vazbou v uhlíkovém řetězci. Všechny alkany reagují s kyslíkem, přičemž ve směsi se vzduchem snadno explodují. Jejich obecný vzorec je C_nH_{2n+2}

Metan (CH_4) – je nejjednodušším uhlovodíkem, který se skládá z jednoho atomu uhlíku a ze čtyř atomů vodíku. Za normálních podmínek je metan bezbarvý, netoxický a bez zápachu. Lehčí než vzduch. Silně absorbuje infračervené paprsky, a patří tak mezi významné skleníkové plyny zvyšující teplotu atmosféry, asi 20x více než oxid uhličitý.

Výskyt metanu:

- v atmosféře jako bioplyn při rozpadu látek biogenního původu;
- hlavní složka zemního plynu;
- součástí důlního plynu;
- rozpuštěný v ropě.

Etan (C_2H_6) - druhý nejjednodušší nasycený uhlovodík. Bezbarvý hořlavý plyn bez zápachu jen nepatrně těžší než vzduch.

Výskyt etanu:

- rozpuštěný v ropě;
- tvoří 1-6 % zemního plynu.

Propan (C_3H_8) - za normálních podmínek je to bezbarvý hořlavý plyn bez zápachu výrazně

těžší než vzduch, je snadno zkapalnitelný a dá se udržet v kapalném stavu při nepříliš vysokém tlaku.

Výskyt propanu:

- rozpuštěný v ropě;
- malé množství v zemním plynu.

Butan (C_4H_{10}) - velmi hořlavý, bezbarvý, snadno stlačitelný plyn bez zápachu.

Alkeny (olefiny) jsou nenasycené uhlovodíky, které mají jednu dvojnou vazbu v uhlíkovém řetězci. V přírodě se vyskytují spíše vzácně, proto je důležitá jejich výroba. Obecný vzorec je C_nH_{2n} .

Eten (etylen) C_2H_4 - patří mezi nejjednodušší alkeny. Je to bezbarvý hořlavý plyn nasládlé vůně. Se vzduchem tvoří výbušnou směs.

Výskyt etenu:

- zemní plyn
- koksárenský plyn

Propen (propylen) C_3H_6 - za normálních podmínek (pokojová teplota, atmosférický tlak) bezbarvý plyn bez zápachu (někdy může zapáchat po česneku). Je vysoce hořlavý.

Buten (butylen) C_4H_8 - za normálních podmínek bezbarvé plyny, snadno zkapalnitelné.

Alkyny (Alkiny) také se nazývají acetyleny podle nejjednoduššího zástupce acetyleny (etynu). Obecný vzorec pro alkyny je C_nH_{2n-2} .

Etyn C_2H_2 (acetylen) je nejjednodušší uhlovodík s trojnou vazbou mezi uhlíky. Za normálního tlaku a teploty se jedná o bezbarvý plyn.

Uhlovodíků je ohromná skupina látek, ze kterých jsem vybral ty nejvýznamnější uhlovodíky.

K základním zdrojům uhlovodíkových plynů patří přírodní ropné plyny a některé průmyslové způsoby zpracování kapalných nebo tuhých fosilních paliv, jmenovitě krakování a pyrolysa ropných surovin, jakož i kokování a nízkoteplotná karbonizace uhlí. Jsou známy i jiné postupy (destilace rašeliny, syntéza kaučuku z alkoholu a jiné).

Přírodní uhlovodíkové plyny, získané na naftových polích nebo přímo z ložisek plynů, mohou být rozděleny podle svého složení na plyny suché (hubené), jejichž hlavní součástí je metan a které neobsahují páry kapalných uhlovodíků, a na plyny mokré (mastné), skládající se přibližně z poloviny z metanu a obsahující vodíky kondenzovatelné.

4.3 Některé způsoby výroby uhlovodíkových plynů

Krakování kapalných ropných produktů

Krakování je hlavním směrem zpracování ropy a je také důležitým zdrojem, z něhož se získávají uměle vytvořené uhlovodíkové plyny.

Krakovací postup pozůstává z rozkladu vysokomolekulárních uhlovodíků surové ropy, při čemž se tvoří nové uhlovodíky. Množství získávaných uhlovodíkových plynů dosahuje 25 % výchozí suroviny. Jejich složení je závislé na provozních podmínkách a na povaze výchozí suroviny.

Podle provozních podmínek a technického vybavení přístroje se rozlišují tyto krakovací postupy, používané při zpracování ropy a jejích produktů pro různé technické účely.

Tepelné krakování:

Nízkotepelný postup, probíhající při teplotách do 490 °C pod tlakem 2 MPa a vyšším. Mírné nízkotepelné krakování těžkých zbytků po destilaci nafty (mazutu, petrolejového asfaltu) je pochod tepelného zpracování těžké suroviny k získání benzínu, plynu.

Vysokotepelný způsob, prováděný při teplotách od 500 °C výše, pod tlakem 5-7 MPa. Surovinou pro tento způsob jsou lehké kapalné produkty ropy (ligroin, petrolej a plynový olej). Provádí se za účelem získání motorových paliv.

Vysokotepelný způsob, prováděný při teplotách od 550 °C výše za tlaku 0,1-0,5 MPa. Tento postup se vyznačuje vysokým výtěžkem plynu a nestabilního benzínu.

Katalytické krakování:

Za přítomnosti katalyzátorů probíhá krakování při teplotě 425-510 °C pod tlakem 0,17-0,24 MPa. Jako katalyzátor se používá hlinek typu hlinek bělících nebo umělých hlinitokřemičitanů. Během procesu ztrácí katalyzátor postupně svou účinnost tím, že se na jeho povrchu usazuje kok vznikající v důsledku přeměny ropné suroviny. Reaktivace katalyzátor se provádí vypálením tohoto koku, při čemž se nesmí katalyzátor přehřát.

Způsoby katalytického krakování:

S pevně uloženým katalyzátorem – katalyzátor je ve formě zrnité hmoty umístěn nepohyblivě v reakčním pásnu, kterým procházejí páry krakované suroviny a pak vzduch.

S pohyblivým katalyzátorem – fluidní proces s práškovitým katalyzátorem, který se vznáší v proudu plynu a pohybuje se spolu s ním jako kapalina;

- proces Thermofor se zrnitým katalyzátorem, který se přesypává v reakční aparatuře protiproudě proti parám krakované suroviny nebo vzduchu, který

reaktivuje katalyzátor.

Při těchto způsobech prochází rozmělněný katalyzátor v nepřetržitém proudě reakčním pásmem.

Plyny získané při tepelném krakování obsahují velké procento metanu, etanu a etylenu. Plyny z katalytického krakování obsahují značné množství isobutylenu a propylenu.

Způsob Houdry s nepohyblivým katalyzátorem

Proces katalytického krakování Houdry je v podstatě založen na tom, že se za určitých podmínek propouštějí střídavě páry krakované suroviny a vzduch skrze komory naplněné zrnitým katalyzátorem. Vzduch proudí katalyzátorovou hmotou, aby se vypálil kok, který se na hmotě během krakování usadil a který snižuje jeho účinnost. Aby se katalyzátor při spalování koku nepřehřál, provádí se jeho reaktivace za stálého odvádění tepla tekutou směsí lehce tavitelných solí, cirkulující v systému chladících trubek reaktoru.

Tab. 3 Složení plynů při katalytickém krakování způsobem Houdry

Složky	Složení v % při pracovní teplotě	
	asi 400°C	nad 500°C
H ₂ , CO ₂ , vzduch	15,6	21,3
CH ₄	7,9	16,3
C ₂ H ₄	3,8	3,4
C ₂ H ₆	2,0	7,6
C ₃ H ₆	11,3	16,8
C ₃ H ₈	16,2	8,4
C ₄ H ₈	5,5	2,7
i-C ₄ H ₁₀	21,8	13,9
n-C ₄ H ₁₀	3,6	4,0
C ₅ a vyšší	12,3	5,6

Pyrolýza kapalných ropných produktů

Postup pyrolýzy kapalných ropných produktů, prováděných obvykle při teplotách 650-760 °C za atmosférického tlaku, je vlastně kombinací reakce rozpadu výchozí suroviny a syntesy aromatických uhlovodíků z produktů tohoto rozpadu.

Z pyrolýzy kapalných produktů ropy se získávají aromatické uhlovodíky (toluen, benzen, xylen) a plynné alkeny (etylen, propylen, butyleny).

Karbonizace pevných paliv

Ve světovém průmyslu je velmi rozšířen tepelný rozklad pevných paliv (rašeliny, černého a hnědého uhlí, břidlic). Karbonizace probíhá za nepřístupu vzduchu. Rozkladný proces lze provádět buď při celkem nízké teplotě do 600 °C nebo při vysoké teplotě asi 800-1200 °C. Při pyrolýze vzniká koks, koksárenský plyn a černouhelný dehet. Koksárenský plyn je složen z vodíku (asi 60 %), metanu a oxidu uhelnatého (asi 10 %). (1)

4.4 Bioplyn

Bioplyn je směs plynů. Jeho hlavní složkou je metan CH_4 (asi 70 %) a oxid uhličitý CO_2 (asi 45 %). Vzniká mikrobiálním rozkladem organické hmoty za nepřístupu vzduchu. Čím vyšší je podíl oxidu uhličitého, tím je bioplyn méně kvalitní, protože je nespalitelný. Vzájemný podíl obou složek je ovlivňován složením původního substrátu, teplotou, objemovým zatížením.

Skládkový plyn

Pojmem skládkový plyn (značen také LFG) je označován plyn vznikající samovolně ve skládkách anaerobním rozkladem. Množství a složení skládkového plynu závisí na množství skládkovaného odpadu, složení ukládaného odpadu (druh ukládaného odpadu, poměr zastoupení jednotlivých složek odpadu). Podle množství a složení plynu produkovaného skládkou je aplikována metoda přeměny skládkového plynu. V případech, kdy je produkce tak nízká, nebo kvalita plynu tak špatná, že ho nelze využít, je plyn, jakožto odpad, pouze zneškodňován. Jako nejefektivnější způsob se v současné době jeví využití biofiltrů. Tento způsob spočívá ve filtrování skládkového plynu přes vrstvu kompostu, ve které se za působení metanotrofů a metylotrofů účinně odbourá metan. Kvalitní plyn je přímo spalován a používán k výrobě tepla, případně elektrické energie. Často musí být plyn ještě před aplikací upravován (čištěn), což se samozřejmě negativně promítá do ekonomického hodnocení jeho využití.

Plyn z čističky odpadních vod

Organické kaly se ve větších čistírnách zpracovávají metanizací. Je to relativně nejdokonalejší způsob jejich stabilizace, přičemž se uvolňuje velké množství metanu a oxidu uhličitého. Pod pojmem kal rozumíme suspenzi pevných látek nazývaných sušina kalu. Pod pojmem surový kal rozumíme kal z čistíren odpadních vod, určený k metanizaci. Složení a obsah sušiny surového kalu závisí na původu kalu (druh kanalizace, složení odpadních vod, mechanický stupeň čištění).

V současné době se provozují dva způsoby metanizace kalu:

- normální (standardní, nízko zatížená)
- vysokozařížená (rychlovyhňování)

U nás se ve většině případů provozuje metanizace při teplotách 30 – 35 °C. Vzhledem k

intenzitě anaerobních procesů, hlavně při vysokozaťařované metanizaci, se pracuje ve dvou stupních, přičemř první stupeň je vyhříváný a míchaný a slouří jako anaerobní reaktor, ve kterém probíhá vlastní proces metanizace. Druhý stupeň slouří jako uskladňovací nádrž, ve které dozňívají metanizační pochody a dochází k oddělení kalu od kalové vod.

Bioplyn je produktem procesu metanizace, anaerobní stabilizace kalů a anaerobního čištění odpadních vod. Vzhledem k vysokému obsahu metanu je cennou energetickou surovinou.

Důlní plyn

Z pohledu složení ho lze srovnávat s bioplynem. Uhelná lořiska jsou doprovázena i lořisky důlního plynu, který je převážně slořen z metanu (30 - 60%) a oxidu uhličitého (asi 7%). Plyn vzniká z původně biologické hmoty během geologických procesů při jejím zuhelňování. Otevřením uhelných lořisek v důsledku jejich těžby dochází k uvolnění důlního plynu, který prostupuje jak do vytěžených podzemních prostorů, tak i nad zemský povrch. S ohledem na minimální náklady spojené se získáváním důlního plynu se jedná o velmi zajímavý zdroj energie

Biomasa

Je hmota organického původu. V souvislosti s energetikou jde nejčastěji o dřevo a dřevní odpad, slámu a jiné zemědělské zbytky včetně exkrementů užitkových zvířat. Rozlišujeme biomasu "suchou" (např. dřevo) a "mokrou" (např. tzv. kejda - tekuté a pevné výkaly hospodářských zvířat promísené s vodou). Základní technologie zpracování se dělí na suché procesy (termochemická přeměna) jako je spalování, zplyňování a pyrolýza a procesy mokré (biochemická přeměna), které zahrnují anaerobní vyhňívání (metanové kvašení), lihové kvašení a výrobu biovodíku.

5 Možnosti využití na vodík bohatých paliv pro palivové články

5.1 Palivové články

Palivové články jsou modulové konstrukce. Tato výhoda jim umožňuje uplatnění v širokém rozsah aplikací, od velkých stacionárních elektráren až po malé přenosné .

Stacionární elektrárna



Obr. 10 Elektrárna (250 kW) na principu paliv. článků napájená zemním plynem.

Největší elektrárna v současnosti je Ballard Generation System o výkonu 250 kW, v níž zemní plyn napájí elektrárnu z palivových článků s protonovými membránami (PEM FC). Tento systém je v současnosti rozšířen po celém světě. Ačkoliv 250 kW je malý výkon zdroje oproti konvenčním elektrárnám, je to dostatečné pro napájení izolované čtvrti a pro poskytování nezbytné podpory napájení kritických zařízení, jakými jsou např.: nemocnice.

Ponorky

Palivové články jsou atraktivní pro armádní ponorky díky jejich nízkému hluku. V mnoha případech jsou palivové články logickou náhradou skupiny baterií používaných v současnosti pro pohon mnoha ponorek. Stejně jako ve stacionárních elektrárnách může být produkováná horká voda použita pro vnitřní palubní účely.



Obr. 11 Eelektrárna (80 kW). Pro svůj provoz využívá čistý kyslík a čistý vodík.

Autobusy

Autobusy jsou v současnosti komerčně nejrozvinutější aplikací palivových článků. Úspěšné demonstrační programy byly uskutečněny firmou XCELLSiS Fuel Cell Engines, Inc., jež umístila tři autobusy ve Vancouveru, stát British Columbia, Kanada a stejný počet v Chicagu, stát Illinois, USA. Autobusy byly umístěny do provozu po dobu dvou let. Jednoletý zkušební program byl uskutečněn také v Palm Springs, stát Kalifornie, USA. V blízké budoucnosti budou nasazeny do provozu autobusy nejen v severní Americe a Evropě, ale i v dalších oblastech po celém světě. Všechny tyto autobusy budou zpracovávat čistý vodík uskladněný jako vysokoteplotní plyn. Ostatní demonstrační vozidla využívaly tekuté palivo a palubní reformační systém.

Autobusy jsou logickým startovacím členem pro uvedení technologie palivových článků do sektoru přepravy hned z několika důvodů:

- nabízejí docela slušně rozvinutou základnu pro systémové součástky a uskladnění paliva,
- mohou být plněny v centrálních palivových stanicích,
- jsou pravidelně udržovány trénovaným personálem.

Automobily

Automobilový průmysl představuje jeden z nejdůležitějších trhů pro výrobce palivových článků vlivem množství automobilů a jejich celosvětovému rozšíření.

V současné době se již mnoho předních automobilových společností angažuje v programu automobilových palivových článků včetně Daimler-Benz, Chrysler, Ford, Mercedes, General Motors,

Nissan, Mazda, Subaru, Toyota, Honda a Hyundai. Některé z těchto společností již postavili svoje prototypy využívající palubní reformery s methanolem jako upřednostňovaným palivem, ačkoliv benzínové systémy jsou zkoumány také. Přestože použití metanolu ulehčí dostupnost některých paliv a uskladňovací problémy, vzroste množství technického vybavení, jež musí být instalováno do vozidla (z toho plyne nárůst ceny a složitosti) a přibývají problémy s řízením a výkonem (provozem) palivového článku spojené s reformery. Samozřejmě, užití reformeru nedokáže kompletně eliminovat škodlivé emise. V závislosti na použitém palivu jsou škodliviny omezovány pouze trochu či vůbec.

Někteří výrobci automobilů se zavázali přivést na trh dopravní prostředky poháněné palivovým článkem a to v prvním desetiletí tohoto století. Předpokládá se, že tyto dopravní prostředky budou poprvé představeny veřejnosti během kontroly stavu připravenosti, takže palivové a údržbové prostředky budou minimalizovány.



Obr. 12 Prototyp vozidel poháněných palivovým článkem

Vůz FCX-V4 společnosti Honda spatřil světlo světa v roce 2001. Oproti předchozím prototypům je nový model výkonnější a bezpečnější. Svým vzhledem nevybočuje z řady "běžných" automobilů, což jistě pomůže s jeho začleněním do provozu.

K výrobě elektřiny pro elektromotor Hondy FCX je použito palivového článku využívajícího vodík. Pohonná jednotka vozu nabízí výkon 60 kW (82 k) s točivým momentem 272 Nm. Palivová nádrž o objemu 156,6 litru obsahuje vodíkový plyn stlačený na 350 atmosfér a dovoluje vozu dojezd až 355 kilometrů, a to maximální rychlostí 150 km/h.

První automobily s palivovými články byly uvedeny na trh v Japonsku a USA koncem roku 2002.

Přenosné aplikace (přenosné energetické soustavy)

Přenosné palivové články je možné použít v mnoha aplikacích, které v současné době využívají baterie. Komerčně dostupné jsou již jednotky, které poskytují výkon až 1,2 kW.



Obr. 13 Palivový článek firmy Ballard o jmenovitém elektrickém výkonu 100 W

5.2 Kogenerační jednotka

V kogenerační jednotce vzniká elektrická energie stejným způsobem jako v jiných elektrárnách - roztočením elektrického generátoru, a to pomocí pístového spalovacího motoru. Motory v kogeneračních jednotkách jsou standardně konstruovány na zemní plyn, mohou však spalovat i jiná kapalná či plynná paliva.

Teplo, které se ve spalovacím motoru uvolňuje, je prostřednictvím chlazení motoru, oleje a spalin efektivně využíváno a díky tomu se účinnost kogeneračních jednotek pohybuje v rozmezí 80 – 90 %. Ze stejného množství paliva získá přibližně dvojnásobné množství energie, z níž část může prodávat, a tím opět snižovat vlastní náklady. Použití kogeneračního způsobu výroby tepla a elektrické energie představuje zhruba 40 % úsporu paliva. Převáděno na peníze to znamená, že za stejné množství energie zaplatí uživatel pouze 60 % finančních prostředků.

Teplo i elektrická energie navíc vznikají v místě své spotřeby, čímž odpadají náklady na rozvod energie i ztráty tímto dálkovým rozvodem způsobené. Teplo vznikající v kogenerační jednotce je využito k vytápění budov, přípravě teplé užitkové vody nebo k přípravě technologického tepla. Protože se při použití kogeneračního způsobu výroby elektřiny a tepla ušetří asi 40% paliva, zatěžuje kogenerace z ekologického hlediska méně životní prostředí.

Kogenerační jednotky slouží často též jako nouzové zdroje elektrické energie v místech její nepřetržité potřeby.

Na ostravsko - karvinsku se nejčastěji setkáme s kogenerační jednotkou zpracovávající důlní plyn. První kogenerační jednotky byly instalovány přednostně v místě bývalých dolů (Vrbice, Staříč, Paskov, Dukla, Franišek, Darkov, Odra, Sviadnov, Žofie, Rychvald), ale i v průmyslových závodech (ŽD Bohumín, OKD Doprava Muglinov) nebo v městských lokalitách (Ostrava, Orlová). V současné době jsou jen na ostravsko-karvinsku instalovány více než dvě desítky kogeneračních jednotek s

výkonem od 400 do 2000 kW. (5, 6)



Obr. 14 Kogenerační jednotka

6 Zhodnocení aktuální situace v oblasti alternativních plyných paliv v ČR

Plynná paliva nelze považovat beze zbytku za alternativní, neboť nesplňují podmínku obnovitelnosti (s výjimkou bioplynu, který je ale zatím využíván spíše pro stacionární zdroje). Nicméně jako náhradu fosilních paliv lze plyná paliva úspěšně použít.

Hlavním zdrojem výroby bioplynu v ČR jsou v současné době čistírny odpadních vod. Produkce kalů z ČOV se v posledních letech pohybuje v intervalu 180–210 tis. tun stabilizovaných kalů. Množství surových kalů (před stabilizací) se pak pohybuje přibližně v intervalu 260–300 tis. t/r a s tímto množstvím lze kalkulovat pro odhad produkce bioplynu. Z celkového množství čistírenských kalů je většina (asi 80 %) zpracovávána anaerobní stabilizací za vzniku bioplynu. Na ČOV se bioplyn využívá především jako surovina pro kogenerační jednotky. Bioplyn je tedy na většině ČOV velmi racionálně využíván (výroba elektrické energie + tepla) a umožňuje tak úplnou soběstačnost ČOV pokud jde o teplo a pokrývá 40–70 % potřeby elektrické energie. Takovéto využití bioplynu přímo na místě vzniku je osvědčené a nevyžaduje nákladné odstraňování CO_2 případně dalších složek, které je nutné pro využití bioplynu v dopravních prostředcích. Pro případné využití bioplynu z ČOV pro pohon

motorových vozidel nejsou zatím žádné volné kapacity.

V ČR je bioplyn rovněž vyráběn fermentací exkrementů hospodářských zvířat v bioplynových stanicích např.: Třeboň, Kroměříž, Kladruby, Plevnice, Mimoň, Šebetov. Celkově se zde zpracovává asi 4 mil t/r tekutého hnoje (kejdy) a vyrábí se 8,5 mil. m³/r bioplynu. Veškerý vyrobený bioplyn se spotřebovává v kogeneračních jednotkách pro výrobu elektrické energie a tepla.

Určitá část bioplynu ve formě skládkového plynu je v ČR získána na skládkách tuhých komunálních odpadů (TKO). Odplynění skládek je v současnosti v ČR realizováno jímáním skládkového plynu na skládkách TKO např.: Benátky n. Jizerou, Praha – D. Chabry, Praha – Ďáblice, Zlín – Suchý Důl, Frýdek Místek, Hodonín – Rohatec, Kroměříž, Chvaletice, Michalovice. Ve všech případech je skládkový plyn spalován v kogeneračních jednotkách.

Lze odhadovat, že současná celková roční produkce surového bioplynu v ČR se pohybuje v rozmezí 100–130 mil m³. Je však třeba ještě jednou konstatovat, že veškeré množství vyráběného bioplynu se spotřebovává pro energetické účely a nejsou k dispozici volné kapacity pro výrobu bioplynu s cílem jeho použití k pohonu vozidel.

Potenciálním zdrojem pro výrobu bioplynu v ČR jsou živočišný odpad (exkrementy z chovů hospodářských zvířat), fytomasa (odpadní nebo cíleně sklízená rostlinná hmota), bioodpad (bioodbouratelný organický odpad z komunální sféry a z potravinářského a farmaceutického průmyslu), organické kaly z čistíren odpadní vod (ČOV) a neseparovaný tuhý komunální odpad (TKO).

Vyráběný bioplyn je v ČR používán hlavně pro kombinovanou výrobu elektrické energie a tepla v kogeneračních jednotkách. Výhodou je, že bioplyn se pro tento účel používá surový, a odpadají tak jak investiční, tak i provozní náklady spojené s jeho čištěním na kvalitu potrubního zemního plynu. Trh s elektrickou energií a teplem je dobře zavedený, s oběma těmito komoditami lze poměrně úspěšně obchodovat. O využití bioplynu v dopravě lze uvažovat pouze za předpokladu, že jeho výroba a čištění na kvalitu zemního plynu nebudou příliš ztrátové a bude je možné s ekonomicky přijatelnými náklady zvýhodnit formou dotací či ekologických daní. (8)

7 Závěr

Stále se snižující zásoba fosilních paliv nutí člověka k využívání alternativních zdrojů energie. Jedním ze způsobů je využití vodíku jako zdroje energie. Vodík se na Zemi převážně vyskytuje ve sloučeninách. Nejznámější sloučeninou vodíku je voda, která pokrývá 2/3 zemského povrchu. V dnešní době je vodík převážně vyráběn z fosilních paliv, 48 % ze zemního plynu, 30% z ropy, 18% z uhlí a jen 4% z vody.

Nejzajímavějším způsobem využití plynů bohatých na vodík nebo samotného vodíku je v palivových článcích. Tato technologie pracuje na principu elektrochemické reakce, která přeměňuje

chemickou energii paliva na elektrickou energii, teplo a vodu. Palivový článek se skládá z elektrolytu, který odděluje porézní elektrody, a elektrického okruhu. Nejčastějším palivem je vodík a okysličovadlem kyslík.

Akumulátory a baterie budou s největší pravděpodobností nahrazeny palivovými články. Palivové články mají velký rozsah využití zejména v automobilovém průmyslu. Právě automobily se řadí k největším spotřebitelům fosilních paliv a producentům skleníkových plynů.

Dalším plynným palivem je bioplyn, který je složen z větší části metanem a oxidem uhličitým. Je hodně možností získávání bioplynu např.: na skládkách komunálního odpadu, zpracováním kalu v čističce odpadních vod, výrobou z živočišného odpadu (kejdy) a využitím biomasy. Důlní plyn můžeme také zařadit do bioplynu. Většinové množství bioplynu je zpracováno přímo na místě ve spalovacích motorech.

Při zpracování bioplynu spalovacími motory a vodíku v palivových článcích vzniká kogenerační proces. Použití kogeneračního způsobu výroby tepla a elektrické energie je velmi ekonomické. Odpadní teplo se dále využívá pro ohřev vody a vytápění. Kogenerační jednotky, které zpracovávají bioplyn jsou používány jako lokální zdroje elektrické energie a tepla.

Při vyčerpání zdrojů fosilních paliv budou alternativní plynná paliva, vedle jaderné energie, patřit k hlavním zdrojům elektrické energie.

Literatura:

- (1) Technologie uhlovodíkových plynů, přeložil Mervart, M.
- (2) Tuček, V.: Vodík, Praha, 2004
- (3) Janík, L.: Vodíkové technologie, <http://www.hytep.cz/?loc=text&id=18>
- (4) Chválek, R.: Palivové články pro akumulaci elektrické energie, Diplomová práce
- (5) Sokanský, K.: Palivové články v energetice, Ostrava, 2007
- (6) <http://elektro.tzb-info.cz/t.py?t=2&i=5644>
- (7) <http://www.fs.cvut.cz/cz/U218/pedagog/predmety/5rocnik/tov/studmat/pdf/kaly.pdf>
- (8) http://www.mdcz.cz/cs/Strategie/Zivotni_prostredi/Alternativni_paliva.htm

Seznam obrázků a tabulek

Obr.1 Princip činnosti palivového článku.....	- 8 -
Obr. 2 Polarizační křivka pro palivový článek typu PEM	- 10 -
Obr. 3 Výkonová křivka palivového článku PEM.....	- 11 -
Obr. 4 Srovnání přeměny energie v palivovém článku (zelená).....	- 13 -
Obr. 5 Tlakové láhve	- 21 -
Obr. 6 Velkokapacitní tlakové zásobníky	- 21 -
Obr. 7 Zjednodušené schéma steamreformingu	- 22 -
Obr. 8 Zařízení na výrobu vodíku steamreformingem	- 23 -
Obr. 9 Elektrolyzátor na výrobu vodíku	- 24 -
Obr. 10 Elektrárna (250 kW) na principu paliv. článků napájená zemním plynem.....	- 31 -
Obr. 11 Elektrárna (80 kW). Pro svůj provoz využívá čistý kyslík a čistý vodík.	- 32 -
Obr. 12 Prototyp vozidel poháněných palivovým článkem	- 33 -
Obr. 13 Palivový článek firmy Ballard o jmenovitém elektrickém výkonu 100 W.....	- 34 -
Obr. 14 Kogenerační jednotka na dūlní plyn.....	- 34 -
Tab. 1 Srovnání typů palivových článků podle použitých stavebních materiálů a provozní teploty.-	20 -
Tab. 2 Uhlovodíky	- 25 -
Tab. 3 Složení plynů při katalytickém krakování způsobem Houdy.....	- 28 -